

**УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И СТРОЕНИЕ ДИМЕРОВ  
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ХЛОРОПРЕНА В ГОМОГЕННОЙ  
МАССЕ**

***A. Л. Клебанский, К. К. Чевычалова, Е. М. Ефремова***

При полимеризации хлоропрена в гомогенной массе под влиянием инициаторов — перекисей или тетраалкилтиурамдисульфида в сочетании с серой при 50—55° образуется, наряду с преобладающим количеством высокомолекулярных полимеров, также и некоторое количество димеров (5—8% от веса каучука). Было установлено, что в указанных условиях полимеризации отношение количества образующихся димеров к полимеру уменьшается с увеличением глубины полимеризации. С повышением температуры отношение количества димеров к полимеру возрастает, причем в присутствии ингибиторов они являются основным продуктом. Применение в качестве инициатора тетраметилтиурамдисульфида, вызывающего значительное ускорение процесса высокомолекулярной полимеризации хлоропрена [1], способствует снижению относительного количества образующихся димеров, причем тем больше, чем выше глубина полимеризации. При глубине выше 70% количество димеров составляет лишь 4—5% от общего количества полимеризованного хлоропрена.

Влияние некоторых из указанных факторов на относительное количество образующихся димеров при полимеризации хлоропрена в массе в присутствии серы (0,2%) и тетраметилтиурамдисульфида (0,3—0,4%) представлено на рис. 1 и 2.

Представляло интерес изучить состав и строение димеров, образующихся в указанных условиях. Ранее были в основном изучены состав и строение димеров хлоропрена, полученных в присутствии ингибиторов. Способность хлоропрена к димеризации впервые наблюдалась Карозерсом с сотрудниками [1], однако состав и строение их не были установлены.

Одним из авторов совместно с Денисовой [2] было впервые установлено строение димеров хлоропрена, образующихся при его нагревании при температуре 65° в присутствии пирогаллола в качестве ингибитора. Были выделены два димера хлоропрена, для которых было установлено, что они являются производными циклогексена с заместителями в *n*-положении. Несколько позже Броуном с сотрудниками [3] были выделены из кубовых остатков, после отгонки хлоропрена, две фракции. Гидрированием и озонолизом было показано, что I фракция состоит из 1-*a*-хлор-5-циклогексена-4 (*m*-положение заместителей), а II содержит восемичленный циклический димер.

При димеризации хлоропрена при 80° [4] в присутствии ингибитора или в растворе в ксиоле при 65—80° [5] был выделен восемичленный циклический димер с выходом 20%. Образование этого димера было также установлено при хранении хлоропрена в темноте в течение двух лет в присутствии пирогаллола (3%). Выход димера со структурой дихлорциклооктадиена не указан, но он, по-видимому, ниже чем у ранее приведенных авторов [6]. Этому димеру приписывается, на основании данных гидролиза концентрированной серной кислотой при низкой температуре, структура 1,6-дихлорциклооктадиена-1,5. При изучении состава и строения димеров хлоропрена, полученных в условиях высокомолекулярной полимериза-

ции хлоропрена под влиянием инициатора тетраметилтиурамдисульфида нами было установлено образование двух димеров хлоропрена: один, полученный в количестве 11—12% от общей суммы образовавшихся димеров, имеет структуру 4-(1-хлорвинил)-1-хлорциклогексена-1; этот димер был выделен и идентифицирован ранее одним из авторов [2]. Другой димер, выход которого составляет около 65% от общего количества продуктов димеризации, соответствует дихлорциклооктадиену. Преобладание димера хлоропрена с восьмичленной структурой в условиях высокомолекулярной полимеризации, по-видимому, связано с несколько иным механизмом этой реакции.

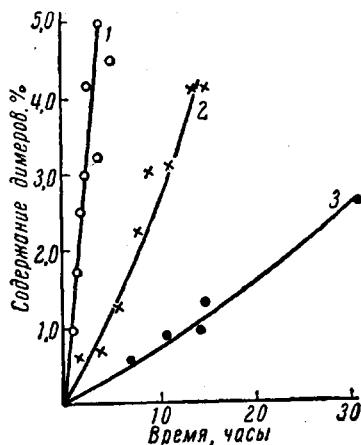


Рис. 1. Влияние температуры на скорость димеризации хлоропрена:

1 — 65°; 2 — 50°; 3 — 40°

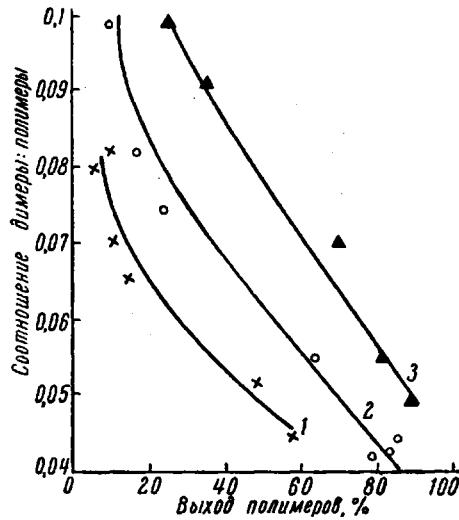
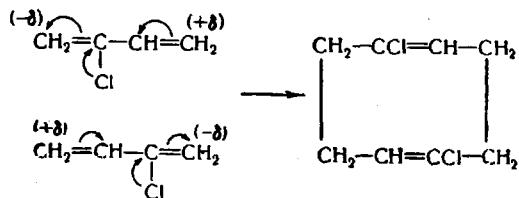


Рис. 2. Зависимость соотношения димеры: полимеры хлоропрена от глубины полимеризации:

1 — 40°; 2 — 58°; 3 — 65°

Как известно, механизм диенового синтеза, к которому могут быть отнесены и реакции димеризации диеновых соединений с сопряженной системой двойных связей, базируется на образовании активного циклического комплекса в переходном состоянии. Делокализация электронов в этом состоянии существенно снижает энергию активации реакции димеризации [7].

Более благоприятным является, по-видимому, образование шестичленного цикла, в поле шести центров которого двигаются шесть электронов  $\pi$ -связей, при разрыве которых имеет место образование димера с шестичленным циклом. Однако в молекуле хлоропрена в связи с наличием заместителя (атома хлора), способного к сопряжению своих неспаренных электронов с  $\pi$ -электронами кратных связей диена и диенофила, имеет место значительная поляризация молекулы (дипольный момент 1,42 D) и распределение частичных зарядов по концам, что благоприятствует взаимной ориентации молекул при высокомолекулярной полимеризации с сочетанием звеньев (на 95%) в положении 1,4—1,4. Это также способствует образованию переходного восьмичленного циклического комплекса, с превращением последнего в восьмичленный димер по следующей схеме:



Вследствие индукционного эффекта атома хлора возможен и другой порядок сочетания звеньев при образовании переходного комплекса; последний, не соответствующий электростатическим факторам, может быть обусловлен разностью сопряжения в активном комплексе и в начальном состоянии, вызывающей снижение энергии активации [7].

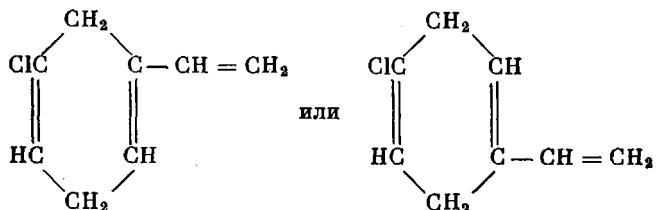
Восьмичленный переходный комплекс не устойчив и в присутствии ингибиторов, которые, вследствие своей кислой или основной природы, оказывают каталитическое влияние на реакцию диенового синтеза [8], подвергается перегруппировке в более стабильные шестичленные циклы, ведущие в основном к образованию производных дихлорциклогексена. Влияние природы ингибиторов на структуру образующихся димеров было недавно убедительно показано Майо [9] при изучении димеризации стирола. Это влияние обусловлено как химическим взаимодействием, так и каталитическим эффектом. При проведении же полимеризации хлоропрена в присутствии инициаторов, ведущих к преимущественному образованию высокомолекулярных полимеров при незначительном протекании параллельной реакции димеризации, происходит стабилизация первичного восьмичленного циклического комплекса вследствие значительного повышения вязкости среды при образовании полимеров, а также вследствие отсутствия каталитически действующих ингибиторов.

В результате этого фиксируется первичное состояние и предотвращается процесс перегруппировки внутри переходного комплекса. Это, по-видимому, обуславливает преимущественное образование димеров со структурой дихлорциклооктадиена в условиях макрополимеризации.

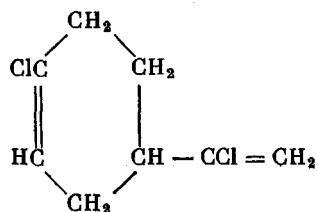
### Экспериментальная часть

Полимеризацию хлоропрена проводили в гомогенной массе в присутствии серы (0,2%) и тетраметилтирамдисульфида (0,3—0,4%) при  $\sim 50^\circ$ , до глубины 30%. Продукт полимеризации подвергали обработке водяным паром до отгонки неполимеризованного хлоропрена и затем, после отмыки водой на рифленых и сушки на гладких вальцах, экстрагировали растворителями (спиртом или ацетоном) при нагревании и интенсивном перемешивании в смесителях. Экстрагирование производили многократно до полного извлечения димеров.

После отгонки растворителя димеры перегонялись в пределах 60—120°/8 мм. В результате многократных повторных разгонок были выделены следующие соединения: 1) из фракции, перегоняющейся в пределах 60—80°/8 мм, составляющей 3% от общего количества погона, было получено соединение, отвечающее по физико-химическим константам, данным элементарного анализа и по результатам окисления перманганатом винилициклогександиену-1,4-хлор-5

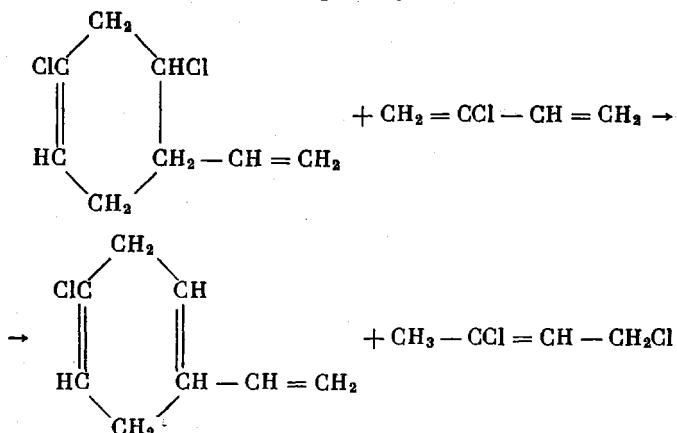


2) для фракции, перегоняющейся в пределах 80—100°/8 мм, составляющей 9%, было показано, что она представляет собой смесь двух соединений: 1-винилциклогексадиен-1,4-хлор-5 и 1-хлорвинил-4-хлорциклогексен-4 следующего строения:



Эти соединения, составляющие в сумме 12% от общего количества выделенных димеров, были раньше описаны одним из авторов [2], причем было показано, что первое из них образуется в результате отщепления HCl от димера с третичным ато-

мом хлора путем своеобразного диспропорционирования HCl, который присоединяется к хлоропрену с образованием дихлор-2,4-бутена-2.



Основная фракция, перегоняющаяся в пределах 100—120°/8 мм и составляющая 88,3% от общего количества димеров, была подвергнута многократному фракционированию и была отобрана фракция, кипящая в пределах 85—89°/4 мм. Эта фракция составляла 73% от фракции димеров, взятой для разгонки, или же 64% от общего количества выделенных димеров;  $d_{20}^{20}$  1,1768,  $n_D^{20}$  1,5223.

Найдено, %: Cl 40; C 54,5; H 5,5.  
 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2$ . Вычислено, %: Cl 40,08; C 54,27; H 5,65.

Эта фракция была подвергнута окислению марганцевокислым калием в щелочной среде. Для окисления было взято 10 г димеров, которые интенсивно перемешивали с 50 мл воды в колбе с мешалкой. К этой массе добавлялся раствор марганцевокислого калия (39 г в 450 мл воды). Реакцию поддерживали щелочной по фенолфталеину прибавлением поташа в количестве 19 г. Окисление продолжалось в течение 16 час. при 40°. Реакцию прекращали, когда раствор марганцевокислого калия переставал обесцвечиваться. Избыток последнего восстанавливали раствором сернокислого марганца. Осадок перекиси марганца отфильтровывали на воронке Бюхнера и промывали несколько раз небольшими порциями воды. Фильтрат упаривали на водяной бане и полученные соли были переведены в кислоты обработкой разбавленной серной кислотой. Органические кислоты извлекали из водного раствора эфиром в жидкостном экстракторе в течение 12 час. После отгонки эфира осталась в перегонной колбе янтарная кислота с т. пл. 182,5°; проба смешения 183°.

Озонолиз димеров хлоропрена. Для озонолиза было взято 2,0 г димеров, растворенных в 50 мл хлороформа. Раствор охлаждали льдом с солью до —16°. Кислород пропускали со скоростью 5 л/час; концентрация озона 3,8%. Озонирование продолжалось 6 час. до прекращения обесцвечивания разбавленного раствора брома в хлороформе пробой озонированного вещества. Альдегиды окисляли нагреванием с 3%-ным раствором перекиси водорода; избыток последней разлагали нагреванием с платиновой чернью. Хлороформ вместе с водой и летучими кислотами был отогнан в вакууме до постоянного веса. В перегонной колбе осталось 2,03 г янтарной кислоты, что составляет 75,2% по теории; т. пл. 182,5°, проба смешения 182,5—183°.

Кислотное число: найдено 939,8 (по KOH), вычислено для  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  950,8.

Гидрирование димеров. Гидрирование димеров проводили при 20° в растворе в уксусной кислоте в присутствии платиновой черни, которая была получена восстановлением окиси платины по Адамсу [8]. Для гидрирования было взято 2 г димеров, 20 г уксусной кислоты и 0,2 г окиси платины. Гидрирование продолжалось 2 часа 30 мин. Водорода поглотилось 965 мл (при 760 мм и 0°). Рассчитанный объем водорода на гидрирование дихлорциклооктадиена с замещением хлора и на присоединение к двойным связям равен 1012 мл. Как видно из приведенных кривых на рис. 3 и 4, скорость реакции гидрирования вначале замедлена и затем непрерывно возрастает. Это, по-видимому, связано с тем, что вначале идет медленно протекающая реакция замещения хлора на водород, затем, по мере завершения реакции замещения, скорость присоединения водорода к образующемуся непредельному углеводороду возрастает.

Обработку продуктов гидрирования проводили следующим образом. Отделяли катализатор и уксуснокислые растворы от разных опытов сливало вместе; в этом растворе был определен хлор по Фольгарду. Содержание хлора найдено равным 89,6% от теоретически рассчитанного количества для навески димеров, взятых для гидрирования. Уксусную кислоту затем нейтрализовали на холода насыщенным рас-

творм углекислого натрия и верхний углеводородный слой был растворен в этиловом эфире. После отгонки эфира и ректификации было выделено две фракции: 1—с т. кип. 149—152°/760 мм (86% от общего количества взятого для разгонки продукта) и 2 — соответствовала по температуре кипения исходным димерам (14%).

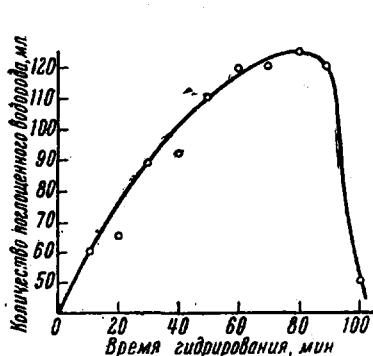


Рис. 3

Рис. 3. Скорость гидрирования димеров за 10-минутные промежутки времени

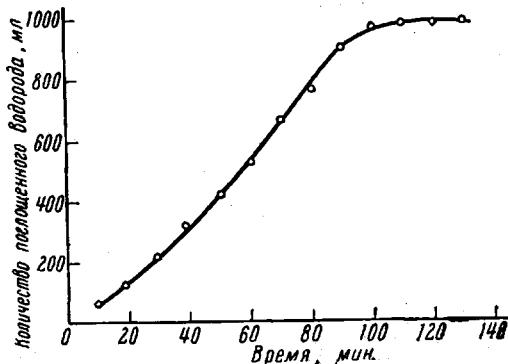


Рис. 4

Рис. 4. Скорость гидрирования димеров в ходе процесса

Характеристика 1-й фракции:  $d_4^{25}$  0,8365,  $n_D^{25}$  1,4515. Мол. вес (определен криоскопически в бензole) 112,7.

Найдено, %: С 85,9; Н 13,6.

По литературным данным [7] циклооктан кипит при 150°,  $d_4^{20}$  0,839,  $n_D^{20}$  1,4586,  $C_8H_{16}$ . Вычислено, %: С 85,7; Н 14,3; мол. вес 112,13.

По данным анализов продукт гидрирования отвечает циклооктану. При окислении этого продукта азотной кислотой была выделена кислота с т. пл. 140,5°. По литературным данным [4] температура плавления для субероновой кислоты 141°.

### Выводы

1. Изучено влияние разных факторов на образование димеров хлоропрена при проведении полимеризации в присутствии инициаторов (перекиси или тетраметилтиуродисульфида) при 50—55°.

Установлено, что скорость образования димеров и относительное их количество к полимеру возрастает с повышением температуры полимеризации.

Отношение количества образующихся димеров к полимеру уменьшается с увеличением глубины полимеризации.

2. Установлено преимущественное образование в условиях высокомолекулярной полимеризации димеров со структурой дихлорциклооктадиена.

3. Дано объяснение, базирующееся на повышении стабильности переходного восьмичленного циклического комплекса в вязкой среде полимера и отсутствии стабилизаторов, влияющих катализитически на процесс перегруппировки.

Всесоюзный научно-исследовательский  
Институт синтетического каучука  
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию  
3 V 1961

### ЛИТЕРАТУРА

- W. H. Carothers, J. Williams, A. M. Collius, E. Kirby, J. Amer Chem. Soc., 53, 4211, 1931.
- А. Л. Клебанский, М. М. Денисова, Ж. общ. химии, 17, 703, 1947.
- J. G. Brown, J. D. Rose, J. L. Simonsen, J. Chem. Soc., 1944, 101.
- R. E. Forster, R. S. Schreiber, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2303, 1948.
- A. C. Sore, W. J. Bailey, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2305, 1948; A. C. Sore, W. R. Schmidt, J. Amer. Chem. Soc., 72, 3056, 1950.

6. И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Ж. общ. химии, 30, 134, 1960
7. Я. К. Сыркин, И. И. Мойсеев, Успехи химии, 27, 1321, 1958.
8. A. Wassermann, J. Chem. Soc., 1942, 612.
9. F. R. Mayo, Международный Симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь 1960 г., секция II, стр. 11.

**CONDITIONS FOR THE FORMATION OF DIMERS AND THEIR STRUCTURE  
IN THE BULK POLYMERIZATION OF CHLOROPRENE**

***A. L. Klebanskit, K. K. Chevychalova, E. M. Efremova***

**S u m m a r y**

The influence of various factors on the formation of chloroprene dimers in the tetramethylthiuramsulfide-initiated polymerization in bulk has been investigated. The rate of dimer formation and their relative amount with respect to the polymer have been found to increase with increase in temperature and degree of polymerization. The composition and structure of chloroprene dimers formed under conditions of high-molecular polymerization of chloroprene have been determined. Of these one, obtained in amounts of 11—12% of the total dimers formed, possesses the structure 4-(1-chlorovinyl)-1-chlorocyclohex-1-ene, earlier isolated and identified by one of the authors. Another dimer constituting 65% of the over-all dimerization products possesses the structure 1,5-dichlorocycloocta-1,5-diene. The structure of this dimer was established by oxidation and ozonolysis as well as by hydrogenation with platinum oxide in acetic acid solution. The hydrogenation product corresponds to cyclooctane in its physicochemical constants. The structure of the latter compound was confirmed by formation of suberic acid on oxidation with dilute nitric acid. The predominate formation of 1,5-dichlorocycloocta-1,5-diene under high-molecular polymerization conditions is explained by the stability of the 8-membered transition complex in the viscous medium of the polymer and the absence of stabilizers that would have a catalytic effect on the rearrangement of the 8- to the 6-membered ring.